

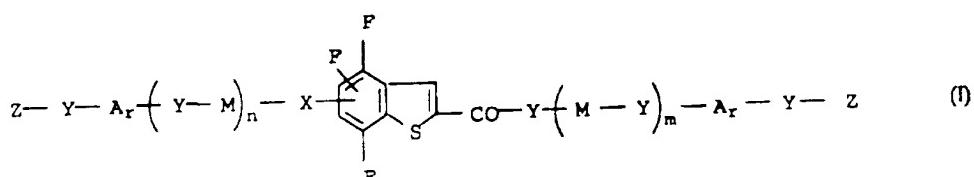


26

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:	WO 98/04544	
C07D 333/70, C09K 19/34, C07D 417/12, 409/12		A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	5. Februar 1998 (05.02.98)
(21) Internationales Aktenzeichen:		PCT/EP97/03986		
(22) Internationales Anmeldedatum:		23. Juli 1997 (23.07.97)		
(30) Prioritätsdaten: 196 30 068.1		25. Juli 1996 (25.07.96)	DE	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).				
(72) Erfinder; und				
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STEIMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Straße 1, D-67227 Frankenthal (DE). THIEMANN, Thies [DE/DE]; Tannenweg 23, D-25421 Pinneberg (DE). TASHIRO, Masashi [JP/JP]; 5-19-12, Mizukigaoka, Dazaifu 818-01 (JP). HIRIHISA, Tsuzuki [JP/JP]; 4-44, 1-4-2, Yamato, Kasuga 816 (JP). MUKUMOTO, Mamoru [JP/JP]; 2-21-21, Hitotsuya, Settsu 566 (JP). VILL, Volkmar [DE/DE]; Schopstrasse 2, D-20255 Hamburg (DE). GESEKUS, Gunnar [DE/DE]; Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg (DE). MATAKA, Shuntaro [JP/JP]. 2-17-5, Oh-ike, Oh-nojyo 816 (JP).				

(54) Title: NEW LIQUID CRYSTAL COMPOUNDS AND THEIR PRECURSORS

(54) Bezeichnung: NEUE FLÜSSIGKRISTALLINE VERBINDUNGEN UND DEREN VORPRODUKTE



(57) Abstract

Compounds have the general formula (I), in which the radicals A are spacers; r equals 0 or 1; the radicals M independently represent optionally substituted aliphatic, aromatic, heteroaliphatic or heteroaromatic ring systems; n and m independently equal 0, 1 or 2; X stands for O, S, COO, OC(O) or CONH; R stands for C₁-C₄-alkyl; the radical Y independently represent O, S, COO, OC(O), CONH, NHCO, CONR, NRCO or a direct bond; and the groups Z independently represent hydrogen, cyano or a polymerisable group. These compounds are suitable for use as such or mixed with other liquid crystal compounds in optical display elements or data storage means, in polarisers or in liquid crystal dyes.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in der die Reste A Spacer, r 0 oder 1, die Reste M unabhängig

von einer polymeierischen Gruppe sind. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich zur Verwendung in optischen Elementen, in Polariseuren, in Flüssigkristallinen Anzeigeelementen oder Datenspeichern, in Photofotolatoren und Flüssigkristallinen Farbmitteln.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia				

HR	Kroatien	PS	Palau	TL	Timor		
CU	Kuba	RZ	Russland	TM	Tadschikistan		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Neue flüssigkristalline Verbindungen und deren Vorprodukte

Beschreibung

5

Wie für formanisotrope Medien bekannt, können beim Erwärmen flüssigkristalline Phasen, sogenannte Mesophasen, auftreten. Die einzelnen Phasen unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung der Molekülschwerpunkte einerseits sowie durch die Molekulanordnung hinsichtlich der Längsachsen andererseits (G.W. Gray, P.A. Winsor, *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Ellis Horwood Limited, Chichester 1974). Die nematisch flüssigkristalline Phase zeichnet sich dadurch aus, daß lediglich eine Orientierungsfernordnung durch Parallelalagerung der Moleküllängsachsen existiert.

10 Unter der Voraussetzung, daß die die nematische Phase aufbauenden Moleküle chiral sind, entsteht eine sogenannte cholesterische Phase, bei der die Längsachsen der Moleküle eine zu ihnen senkrechte, helixartige Überstruktur ausbilden (H. Baessler, *Festkörperprobleme XI*, 1971). Der chirale Molekülteil kann sowohl 15 im flüssigkristallinen Molekül selbst vorhanden sein als auch 20 als Dotierstoff zur nematischen Phase gegeben werden, wobei die cholesterische Phase induziert wird. Dieses Phänomen wurde zuerst an Cholesterolderivaten untersucht (z.B. H. Baessler, M.M. Labes, *J. Chem. Phys.*, 52, 631 (1970); H. Baessler, T.M. Laronge, M.M. Labes, *J. Chem. Phys.*, 51, 799 (1969); H. Finkelmann, 25 H. Stegemeyer, *Z. Naturforschg.* 28a, 799 (1973); H. Stegemeyer, K.J. Mainusch, *Naturwiss.*, 58, 599 (1971), H. Finkelmann, H. Stegemeyer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 78, 869 (1974)).

30 Die cholesterische Phase hat bemerkenswerte optische Eigenschaften: eine hohe optische Rotation sowie einen ausgeprägten zirkulardichroismus, der durch Selektivreflexion von zirkular polarisiertem Licht innerhalb der cholesterischen Schicht entsteht. Die je nach Blickwinkel unterschiedlich erscheinenden 35 Farben sind abhängig von der Ganghöhe der helixartigen Überstruktur, die ihrerseits vom Verdrillungsvermögen der chiralen Komponente abhängt. Dabei kann insbesondere durch Änderung der Konzentration eines chiralen Dotierstoffes die Ganghöhe und damit 40 der Wellenlängenbereich des selektiv reflektierten Lichtes einer cholesterischen Schicht variiert werden. Solche cholesterischen Systeme bieten für eine praktische Anwendung interessante

45 Netzwerk hergestellt werden, dessen Rigiditätlich in einem Maße, Komponente dann aber nicht mehr verändert werden kann (B. Jallu, *Makromol. Chem.* 187, 289 (1986)). Durch

Zumischen von nichtvernetzbaren chiralen Verbindungen zu nematischen Acrylsäureestern kann durch Photovernetzung ein farbiges Polymer hergestellt werden, welches noch hohe Anteile löslicher Komponenten enthält (I. Heyndricks, D.J. Broer, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 203, 113 (1991)). Weiterhin kann durch statistische Hydro-silylierung von Gemischen aus Cholesterolderivaten und acrylathaltigen Mesogenen mit definierten zyklischen Siloxanen und anschließende Photopolymerisation ein cholesterisches Netzwerk gewonnen werden, bei dem die chirale Komponente einen Anteil von 10 bis zu 50 % an dem eingesetzten Material haben kann; diese Polymerisate enthalten jedoch noch deutliche Mengen löslicher Anteile (F.H. Kreuzer, R. Maurer, Ch. Müller-Rees, J. Stohrer, Vortrag Nr. 7, 22. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg, 1993).

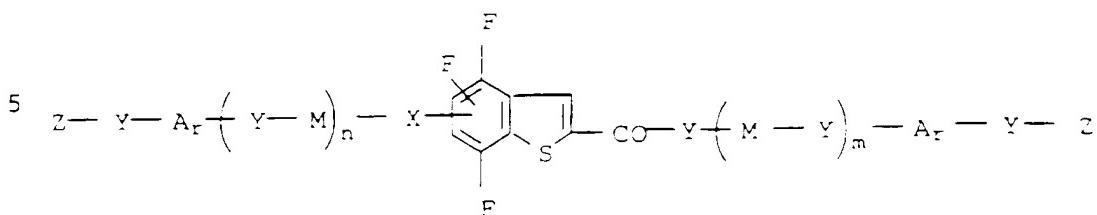
15

In der Anmeldung DE-OS-35 35 547 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem eine Mischung cholesterolhaltiger Monoacrylate über eine Photovernetzung zu cholesterischen Schichten verarbeitet werden kann. Allerdings beträgt der Gesamtanteil der chiralen Komponente 20 in der Mischung ca. 94 %. Als reines Seitenkettenpolymer ist ein solches Material zwar mechanisch nicht sehr stabil, eine Erhöhung der Stabilität kann aber durch hochvernetzende Verdünnungsmittel erreicht werden.

25 Neben oben beschriebenen nematischen und cholesterischen Netzwerken sind auch smektische Netzwerke bekannt, welche insbesondere durch Photopolymerisation/Photovernetzung von smektisch flüssigkristallinen Materialien in der smektisch flüssigkristallinen Phase hergestellt werden. Die hierfür verwendeten 30 Materialien sind in der Regel symmetrische, flüssigkristalline Bisacrylate, wie sie z.B. D.J. Broer und R.A.M. Hikmet, Makromol. Chem., 190, 3201-3215 (1989) beschrieben haben. Diese Materialien weisen aber sehr hohe Klärtemperaturen von > 120°C auf, so daß die Gefahr einer thermischen Polymerisation gegeben ist. Durch 35 Zumischen chiraler Materialien können beim Vorliegen einer Sc-Phase piezoelektrische Eigenschaften erzielt werden (R.A.M. Hikmet, Macromolecules 25, S. 5759, 1992).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Herstellung neuer 40 flüssigkristalliner Materialien, die allein oder in Mischungen mit anderen Flüssigkristallen breite flüssigkristalline Phasen-

Die Erfindung betrifft nun Verbindungen der allgemeinen Formel I



10 in der die Reste

A Spacer,

r 0 oder 1, die Reste

15 M unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte aliphatische, aromatische, heteroaliphatische oder heteroaromatische Ringsysteme,

20 n und m unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

X O, S, COO, OC(O), CONH oder CONR,

R C₁- bis C₄-Alkyl, die Reste

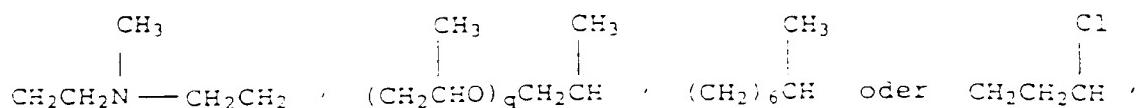
25 Y unabhängig voneinander O, S, COO, OC(O), CONH, NHCO, CONR, NRCO oder eine direkte Bindung und die Gruppen

30 Z unabhängig voneinander Wasserstoff, Cyan oder eine polymerisierbare Gruppe sind.

Als Spacer A können alle für diesen Zweck bekannten Gruppen verwendet werden; üblicherweise sind die Spacer über Carbonat-, Ester- oder Ethergruppen oder eine direkte Bindung mit M oder Z verknüpft, d.h. die Reste Y entsprechen vorzugsweise einer direkten Bindung, O, S, COO oder OC(O). Die Spacer enthalten in der Regel 2 bis 30, vorzugsweise 2 bis 12 C-Atome und können in der Kette z.B. durch O, S, NH, NR, COO, OC(O), CO oder OC(O) unterbrochen sein. Als Substituenten für die Spacerskette kommen dabei noch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder C₁- bis C₄-Alkyl in Betracht.

45 CH₂, p-CH₂CH₂, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-

4



5

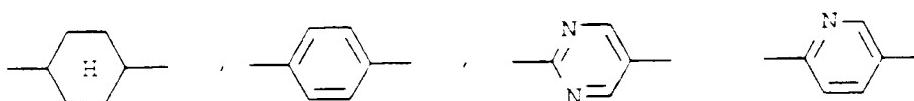
wobei

q 1 bis 3 und
p 1 bis 12 sind.

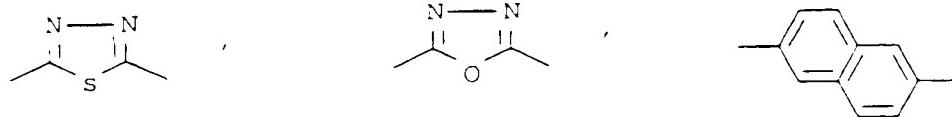
10

Die Reste M sind in der Regel nicht aromatisch oder aromatisch carbocyclische oder heterocyclische, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder Nitro substituierte Ringsysteme, die z.B. folgenden Grundstrukturen entsprechen:

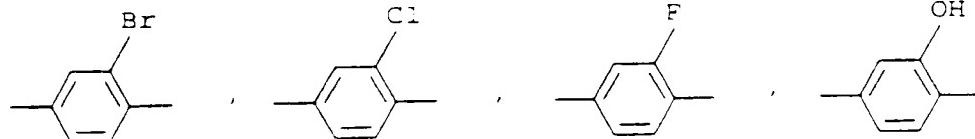
15



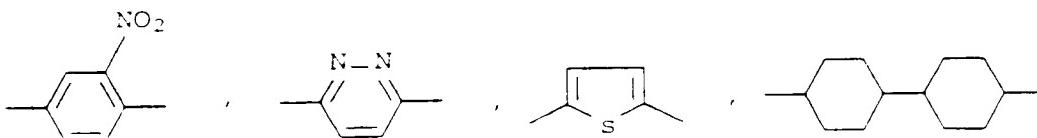
20



25



30

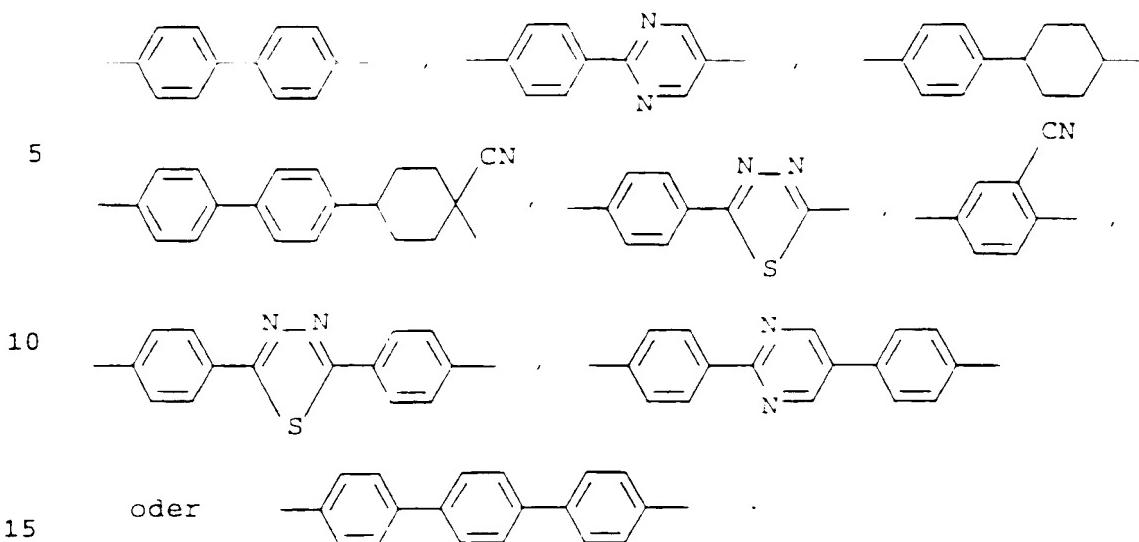


35

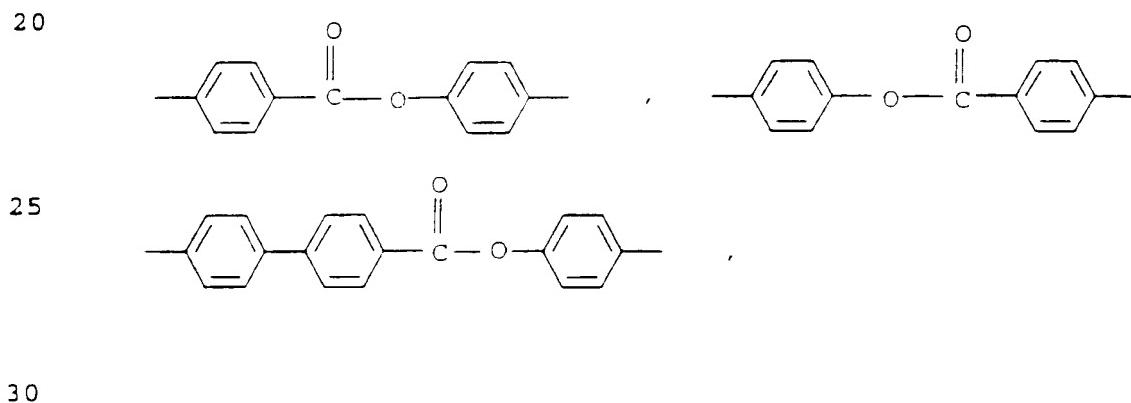
40

45

5



Besonders bevorzugt sind als Gruppen $(M-Y)_n$ z.B.:

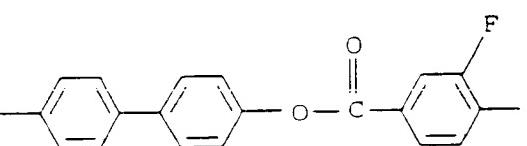
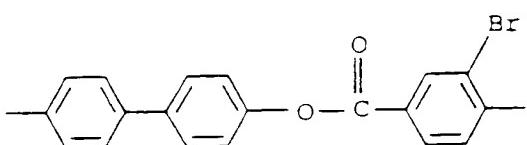
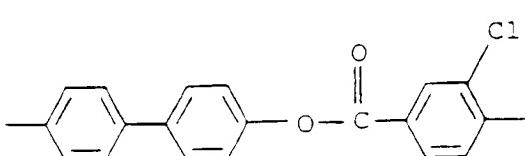
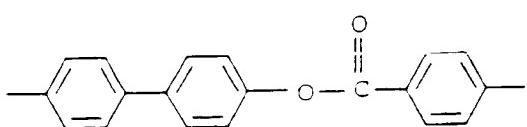


30

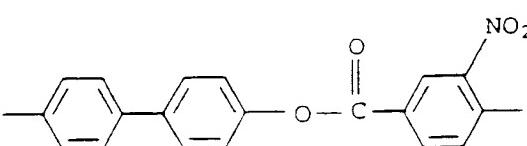
35

40

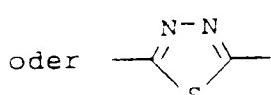
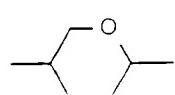
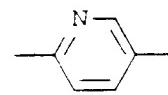
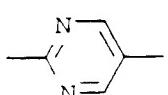
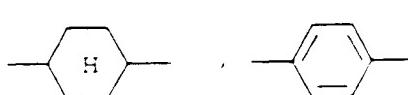
45



oder



25 Besonders bevorzugt für M sind z.B.:

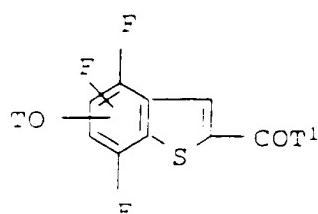


35 Von besonderer Bedeutung sind weiterhin Verbindungen, bei denen n und m in der Summe maximal 3 sind, X O, S, COO oder OC₂O ist und Z Wasserstoff, Vinyl, Methylvinyl, Chlorvinyl, NCO, OCN oder ---CH---CH_2 bedeutet.

40 Der Rest Z-Y-A_z-(Y-M)_n-X entspricht insbesondere auch einer C₁.

Die Erfindung betrifft weiterhin die neuen Verbindungen der Formel

5



10

in der

T Wasserstoff oder C₁- bis C₁₂-Alkyl und

15 T¹ Hydroxy, Chlor oder Brom sind.

Die erfindungsgemäßen Einheiten Z-Y-A_r-(Y-M)_n-, in denen Z, Y, A_r und M die oben angegebene Bedeutung haben, sind durch allgemein bekannte Syntheseverfahren, wie sie beispielsweise in der 20 DE-A 39 17 196 beschrieben sind, zugänglich.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich insbesondere zur Verwendung in elektro-optischen Anzeigeelementen, als chiraler Dotierstoff für nematische oder cholesterische Flüssigkristalle 25 zur Erzeugung farbig reflektierender Schichten oder zur Herstellung von flüssigkristallin cholesterisch geordneten Pigmenten.

Beispiel 1

30 Herstellung von 4,5,7-Trifluoro-6-methoxybenzo-[b]-thiophen-2-carbonsäure

Eine Mischung von 0,5 g (2 mmol) 4,5,6,7-Tetrafluoro-35 benzo-[b]-thiophen-2-carbonsäure, 0,96 ml 28 %ige Natrium-methanolatlösung in Methanol und 5 ml Dimethylformamid (DMF) werden 25 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird Wasser zum Reaktionsgemisch gegeben und mit konzentrierter Salzsäure sauer gestellt.

40 Der ausgefallene Feststoff wird in 100 ml Dichlormethan aufgenommen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abfiltrieren wird die

45 Kieselgel bei Hexan:Dichlormethan = 1:1. Man erhält 1,15 g des Metylesters der oben genannten Säure - 99 % d. Th.. Der Metylester wird anschließend mit NaOH in Ethanol hydrolysiert. Die

Säure wird durch Ansäuern mit konz. HCl ausgefällt und durch Sublimation gereinigt.

Beispiel 2

5

Herstellung von 4,5,7-Trifluoro-6-ethoxybenzo-[b]-thiophen-2-carbonsäure

Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 1. Es werden jedoch 10 1,2 ml einer 28 %igen Natriummethanolatlösung in Ethanol bei der Reaktion eingesetzt.

Die Ausbeute nach Aufarbeitung und Reinigung betrug 0,28 g, was 15 97 % Ausbeute, bezogen auf 0,25 g eingesetzte 4,5,6,7-Tetrafluoro-6-benzo-[b]-thiophene-2-carbonsäure entspricht.

Beispiel 3

Herstellung von 4,5,7-Trifluoro-6-butoxybenzo-[b]-thiophen-2-carbonsäure

Eine Mischung von 4,5,6,7-Tetrafluorobenzo-[b]-thiophen-2-carbonsäure (0,50 g; 2 mmol), Natriumhydroxid (0,56 g; 10 mmol) und Butanol (12 ml) wird 25 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung erfolgt analog Beispiel 1.

Ausbeute: 0,30 g ≈ 77 % d. Th.

Phasenverhalten: K 120 N 141,8 I

30 Beispiel 4

Herstellung von 4,5,7-Trifluoro-6-butoxybenzo-[b]-thiophen-2-carbonsäure-(4-cyanphenyl)-ester

35 3,04 g (0,01 mol) 4,5,7-Tetrafluor-6-butoxybenzo-[b]-thiophen-2-carbonsäure und 1,19 g (0,01 mol) 4-Cyanphenol werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst. Zu dieser Lösung werden bei 0°C 5,15 g (0,025 mol) Dicyclohexylcarbodiimid und 0,305 g (0,0025 mol) Dimethylaminopyridin gelöst in Methylenchlorid gegeben. Die Reaktionsmischung führt 14 h bei Raumtemperatur. Zur Aufarbeitung wird der abgeschiedene Feststoff abfiltriert und die

9

Ausbeute: 3,48 g = 86 % d. Th.

Phasenverhalten: K 125,5 (N) I

Beispiel 5

5

Herstellung von 4,5,7-Trifluoro-6-butoxybenzo-[b]-thio-phen-2-carbonsäure-(2-(4-octoxyphenyl)pyranyl-(5))-ester

3,04 g (0,01 mol) 4,5,7-Tetrafluor-6-butoxybenzo-[b]-thio-phen-2-carbonsäure und 3,06 g (0,01 mol) 2+4-Octoxyphenyl+5-hydroxypyran werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst. Zu dieser Lösung werden bei 0°C 5,15 g (0,025 mol) Dicyclohexylcarbodiimid und 0,305 g (0,0025 mol) Dimethylaminopyridin gelöst in Methylenchlorid gegeben. Die Reaktionsmischung röhrt 14 h bei Raumtemperatur. Zur Aufarbeitung wird der abgeschiedene Feststoff abfiltriert und die Reaktionsmischung bis zur Trockne eingeengt. Das rohe Reaktionsprodukt wird anschließend in Toluol aufgenommen und säulenchromatografisch (Kieselgel 60, Toluol/Ethanol= 9:1) gereinigt.

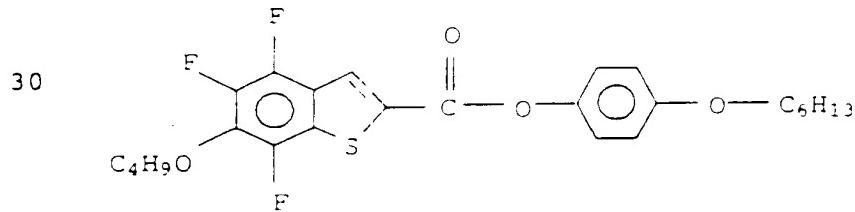
20

Ausbeute: 4,38 g = 74 % d. Th.

Phasenverhalten: K 80 Sa 126 CH 136 BP 138 I

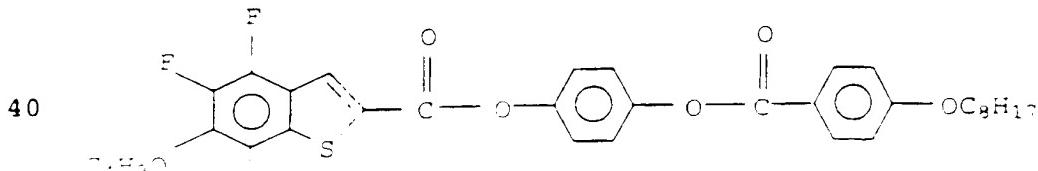
Analog Beispiel 4 und 5 können die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

Beispiel 6



35

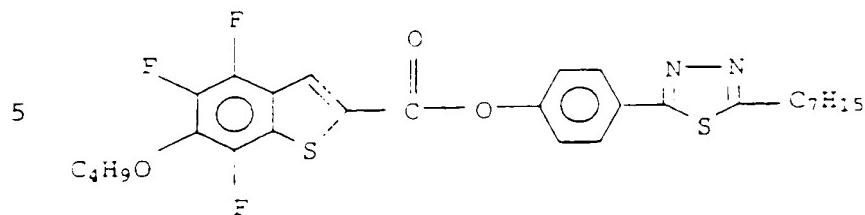
Beispiel 7



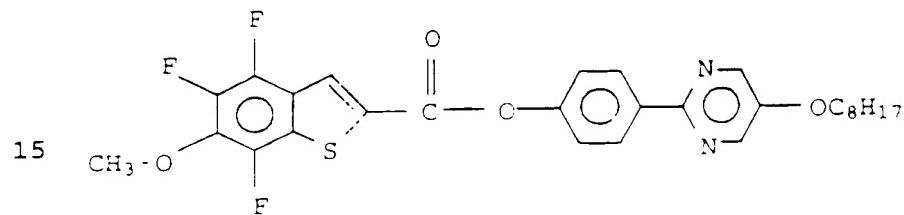
45

10

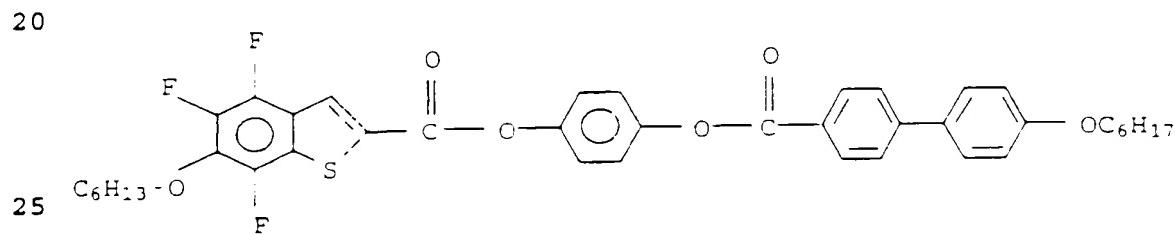
Beispiel 8



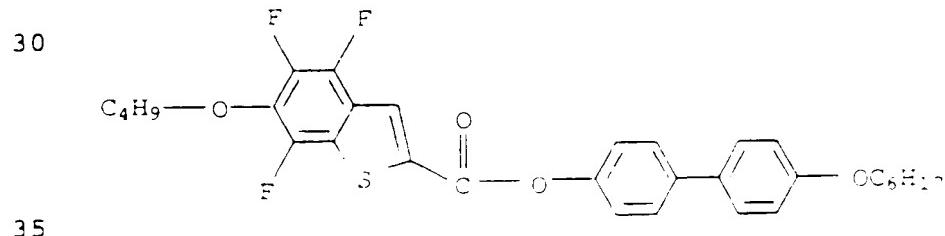
10 Beispiel 9



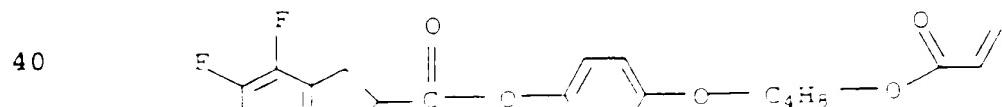
Beispiel 10



Beispiel 11



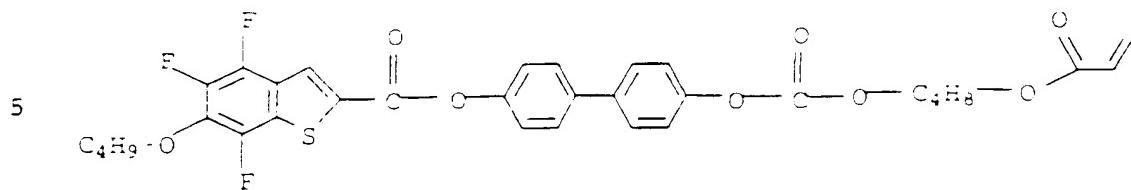
Beispiel 12



45

11

Beispiel 13



10

15

20

25

30

35

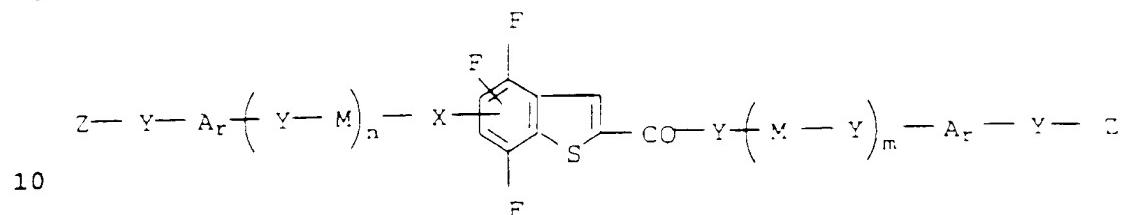
40

45

Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel

5



in der die Reste

15 A Spacer,

z 0 oder 1, die Reste

20 M unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte aliphatische, aromatische, heteroaliphatische oder heteroaromatische Ringsysteme,

n und m unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

25 . X 0, S, COO, OCOO, CONH oder CONR,

R C₁- bis C₄-Alkyl, die Reste

30 Y unabhängig voneinander 0, S, COO, OCO, CONH, NHCO, CONR, NRCO oder eine direkte Bindung und die Gruppen

Z unabhängig voneinander Wasserstoff, Cyan oder eine polymerisierbare Gruppe sind.

35 2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen die Spacer A unabhängig voneinander gegebenenfalls durch C₁- bis C₄-Alkyl, Fluor, Chlor, Brom, Cyan oder Hydroxy substituiertes und gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch O, S, NH, NR, COO, OCO, OC₂O oder CO unterbrochenes C₂- bis C₃₀-Alkylen oder -Alkenylen sind.

13

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen die Spacer A unabhängig voneinander den Formeln

5 $(\text{CH}_2)_p$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2$,

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_2$, $(\text{CH}_2\text{CHO})_q - \text{CH}_2\text{CH}$, $(\text{CH}_2)_6\text{CH}$ oder
 10 $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

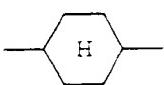
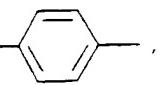
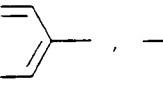
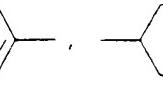
10 $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$

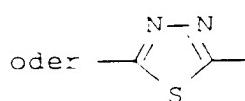
15 entsprechen, wobei

p 1 bis 12 und

q 1 bis 3 sind.

20 4. Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen die Reste M den Formeln

25  ,  ,  ,  , 

30 oder  entsprechen.

5. Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen

n und m in der Summe maximal 3 sind.

35 6. Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen

X O, S, COO oder OC₂O ist.

40 7. Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen

14

8. Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen die Reste

z unabhängig voneinander Wasserstoff, Vinyl, Methylvinyl,
Chlorvinyl, NCO, OCN oder ---CH---CH_2 sind.

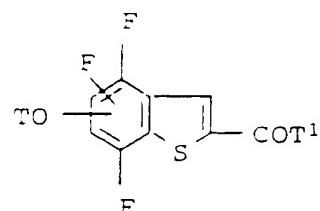
5



9. Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen der Rest
Z-Y-A_r-(Y-M)_n-X¹ eine C₁- bis C₁₂-Alkoxygruppe ist, die
10 gegebenenfalls eine polymerisierbare Gruppe trägt.

10. Verbindungen der Formel

15



20

in der

T Wasserstoff oder C₁- bis C₁₂-Alkyl und

25 T¹ Hydroxy, Chlor oder Brom sind.

11. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 als solche oder
im Gemisch mit anderen flüssigkristallinen Verbindungen in
optischen Anzeigeelementen oder Datenspeichern, in Polarisa-
30 toren oder in flüssigkristallinen Farbmitteln.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 97/03986

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C07D333/70 C09K19/34 C07D417/12 C07D409/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 364 923 A (CANON K.K.) 25 April 1990 see the whole document ---	1-9,11
A	EP 0 667 385 A (CANON K.K.) 16 August 1995 see the whole document ---	1-9,11
A	DE 43 42 280 A (BASF AG) 14 June 1995 see the whole document ---	1-9,11
P,A	WO 96 30352 A (BASF AG) 3 October 1996 see the whole document ---	1-9,11
		-/-



Further documents are listed in the continuation of box C



Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"C" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"R" document published prior to the international filing date but mentioned in the application

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Name and mailing address of the SA

European Patent Office P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (010) 346-0042 Fax (010) 346-0049
Telex 850013 EPO NL

Authorized officer

Brigitte

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/03986

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation or document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 120, no. 23, 6 June 1994 Columbus, Ohio, US; abstract no. 298395. SHIRLEY I M: "Oxidation and halogenation of methyl 4,5,6,7-tetrafluorobenzo'b'lthi ophene-2-carboxylate" XP002047420 see abstract & J. FLUORINE CHEM. (JFLCAR,00221139);94; VOL.66 (1); PP.51-7. ICI CHEM. AND POLYMERS LTD.; RUNCORN/CHESHIRE; WA7 4QD; UK (GB), -----</p>	10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 97/03986

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 364923 A	25-04-90	DE 68907847 T ES 2044013 T JP 2196785 A US 5116530 A	25-11-93 01-01-94 03-08-90 26-05-92
EP 667385 A	16-08-95	JP 3227980 A JP 4029984 A CA 2034309 A,C EP 0440061 A US 5236619 A US 5284599 A	08-10-91 31-01-92 23-07-91 07-08-91 17-08-93 08-02-94
DE 4342280 A	14-06-95	CN 1141645 A WO 9516007 A EP 0739403 A JP 9506088 T	29-01-97 15-06-95 30-10-96 17-06-97
WO 9630352 A	03-10-96	WO 9630351 A	03-10-96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Autenzeichen
PCT/EP 97/03986

A KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 6 C07D333/70 C09K19/34 C07D417/12 C07D409/12		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprustoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole): IPK 6 C07D C09K		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprustoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 364 923 A (CANON K.K.) 25.April 1990 siehe das ganze Dokument ---	1-9,11
A	EP 0 667 385 A (CANON K.K.) 16.August 1995 siehe das ganze Dokument ---	1-9,11
A	DE 43 42 280 A (BASF AG) 14.Juni 1995 siehe das ganze Dokument ---	1-9,11
P,A	WO 96 30352 A (BASF AG) 3.Oktober 1996 siehe das ganze Dokument ---	1-9,11
		-/--
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem nationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
** Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied verschiedener Patentfamilie ist		

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. +31-70-34010042, Tel. 01-551 0800 Fax. +31-70-341 5400	Bevormächtigter Bedensteller Rijkspatentenamt
---	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. unaltes Aktenzeichen

PCT/EP 97/03986

C (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der im Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 120, no. 23, 6.Juni 1994 Columbus, Ohio, US; abstract no. 298395. SHIRLEY I M: "Oxidation and halogenation of methyl 4,5,6,7-tetrafluorobenzo'b!thi ophene-2-carboxylate" XP002047420 siehe Zusammenfassung & J. FLUORINE CHEM. (JFLCAR,00221139);94; VOL.66 (1); PP.51-7, ICI CHEM. AND POLYMERS LTD.;RUNCORN/CHESIRE; WA7 4QD; UK (GB), -----	10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP 97/03986

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglieder der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 364923 A	25-04-90	DE 68907847 T ES 2044013 T JP 2196785 A US 5116530 A	25-11-93 01-01-94 03-08-90 26-05-92
EP 667385 A	16-08-95	JP 3227980 A JP 4029984 A CA 2034309 A,C EP 0440061 A US 5236619 A US 5284599 A	08-10-91 31-01-92 23-07-91 07-08-91 17-08-93 08-02-94
DE 4342280 A	14-06-95	CN 1141645 A WO 9516007 A EP 0739403 A JP 9506088 T	29-01-97 15-06-95 30-10-96 17-06-97
WO 9630352 A	03-10-96	WO 9630351 A	03-10-96